

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61239230
PUBLICATION DATE : 24-10-86

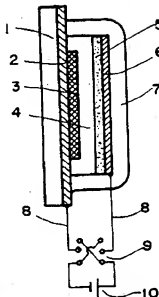
APPLICATION DATE : 16-04-85
APPLICATION NUMBER : 60082962

APPLICANT : SHARP CORP;

INVENTOR : MORI MOTOO;

INT.CL. : G02F 1/17 G09F 9/30

TITLE : ELECTROCHROMIC DISPLAY DEVICE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an electrochromic display device operable with low voltage and good in repeated use characteristics by using a hydrogen adsorbing alloy for an opposite electrode capable of governing coloring and decoloring of the display electrode which execute display by the coloring and decoloring reaction of an electrochromic substance.

CONSTITUTION: A transparent electrode 2 made of an ITO film is formed on a glass base 1, and the electrochromic substance of tungsten oxide (WO_3) 3 is vapor deposited on the electrode 2, and the WO_3 is formed into a necessary pattern, and constitutes the display electrode together with the electrode 2. The WO_3 3 is coated with a thick film of antimony oxide and a small amt. of binder to form an electrolyte 4, and a thick film of the hydrogen adsorbing alloy $TiNiHx$ and a small amt. of binder is formed on the electrolyte 4 to prepare the opposite electrode 5, and a stainless steel plate 6 for leading a current is attached to the electrode 5, and these laminates 2, 3, 4, 5, 6 are covered with a sealing resin case 7, thus permitting the obtained electrochromic display device to be colored and decolorized repeatedly by applying positive and negative voltages to the electrode 2 and the plate 6, and this device to be operated with low voltage and enhanced in repetition characteristics.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-239230

⑤Int. Cl. 4

識別記号

社内整理番号

④公開 昭和61年(1986)10月24日

G 02	F	1/17
G 09	F	9/30

104

7204-2H
6810-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

④発明の名称 エレクトロクロミック表示装置

②特 照 昭60-82962

出 願 昭60(1985)4月16日

⑫発 明 者 毛 利 元 男 大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
⑬出 願 人 シャープ株式会社 大阪市阿倍野区長池町22番22号
⑭代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

明 趙 普

1. 発明の名称
エレクトロクロミック表示装置

1. エレクトロクロミック物質の着色反応により表示を行なう表示電極と直表示電極の対極として前記着色反応を律する対向電極とを具備して成るエレクトロクロミック表示装置において、前記対向電極に水素置換合金を用いたことを特徴とするエレクトロクロミック表示装置。
3. 発明の詳細な説明

＜技術分野＞

本発明は、エレクトロクロミック表示装置（以下 E C D と称す）に関するものである。

＜従来技術＞

ECDは電気化学的な着消色反応を可逆的に生じする表示電極とこの電気化学反応の対となる対向電極とを有し、両電極間に電解質を設けた構造により構成されている。表示電極となる材料としては、酸化タングステン、酸化チタン、酸化バナ

ジウム等の遷移金属酸化物があり、遷移金属酸化物への出入りによる着色色を行うカチオン種としては、プロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン等が報告されている。又、上述の如きある種のカチオンの出入りによる着色色反応以外にピロゲン誘導体等のような酸化還元反応により着色色反応を行うものも報告されている。対向電極用材料としては、一般的にはカーボンが用いられるがその他に金、白金あるいは表示電極と同一材料を用いたものもある。また、電解質はECに用いるカチオンの導電性である液体又は固体電解質が用いられる。

上述した ECD の一般的な構成材料の中で、特にプロトン着色電極としたものについて以下さらに詳細に説明する。プロトン着色電極としたものは表示電極に酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化チタン等の金属酸化物、電解液に硫酸水溶液、有機溶媒中にプロトン供給体を加えたもの、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン等のプロトン固体電解質を用いている。対向電極には、

一般にカーボンを主体とするものが用いられるが、この場合、表示電極で着色表示する場合には対向電極は正の電位に保持される。従って、カーボンのような電極自体が放出するプロトンを含まない場合、水と分解して酸素ガスが発生する。逆に、消去時には対向電極は負の電位に保持されるためプロトンは還元され、水素ガスが発生する。このようなガス発生の問題を解決するために、対向電極側に表示電極と同一の材質を付加し、表示電極と逆の反応を利用して上記問題を解決したものあるいは対向電極にプロトンを吸着するため白金膜を用いたものがある。しかし長期使用中には、電極界面にガスが蓄積され、ECDの長期信頼性を損なう欠点がある。また、対向電極でのプロトンの酸化、還元反応の過電圧が高いため、ECDの駆動には平衡電位よりかなり高い電圧を必要とする。

<発明の目的>

本発明は、上記現状に鑑み、対向電極に水素吸着合金を利用することにより、着色反応に基づく

表示の繰り返し特性が良く駆動に際しての印加電圧が低いECDを提供することを目的とする。

<構成及び効果の説明>

水素を金属水素化合物の状態で貯蔵する水素吸着合金は、一般的に気体状態の水素をある条件の温度及び圧力下で水素吸着合金を共存させることによって、水素吸着合金に吸着させ又適当な条件の温度及び圧力に従えることによって水素吸着合金中の水素を気相中に放出するものとして知られている。またこの水素吸着合金と水素の吸着放出は電気化学的にも可能である。水素吸着合金と水素との反応において標準生成エネルギー変化 ΔG° と平衡解離圧 P_{H_2} の関係は

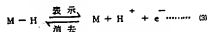
$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{H_2} \quad \text{..... III}$$

であらわされる(R:気体定数、T:絶対温度)。又電極の電気化学的な反応に伴う自由エネルギー変化 $-\Delta G^\circ$ と電極電位Eとの関係は

$$-\Delta G^\circ = nFE \quad \text{..... IV}$$

で表わされる(F:ファラデー定数)。

従って、平衡解離圧が1気圧より高い場合には $E < 0$ となり標準水素電極電位よりも卑となる。また平衡解離圧が1気圧より低い場合には $E > 0$ となり標準水素電極電位より貴となる。即ち、平衡解離圧が1気圧より低い水素吸着合金を対向電極に用いた場合対向電極での反応、すなわち



は標準水素電極電位よりも貴の電位で起こる。又水素吸着合金は水素過電圧が低い分極も少ない。一方、対向極にカーボン、白金膜等を用いた場合には対向電極の電極電位は標準水素電極電位よりも貴にはならず、結果として、水素吸着合金を対向極に用いた場合には駆動電圧は低くなることになる。また、消去時に対向電極に引き寄せられたプロトンは直ちに水素吸着合金に吸着されるため、水素ガスの発生することがない。以上の結果、従来のECDに比べて長期安定性に優れ、メモリー効果も少ないものが実現できることになる。本発明に用いる水素吸着合金は材料、形状等いず

れにも限定されるものではないが、平衡解離圧が使用温度域で一気圧以下でありかつ酸に対して耐蝕性のあるものが適している。

<実施例>

第1図は本発明の一実施例を示すECDの構成図である。ガラス基板1上にITO膜から成る透明電極2を形成し、その上にエレクトロクロミック物質の1つである酸化タングステン(WO_3)3を電子ビーム蒸着法により堆積する。酸化タングステン3は必要な表示パターンに加工成形され、透明電極2とともに表示電極を構成する。酸化タングステン3には酸化アンチモンに少量のバインダーを加えたものを厚膜形成して被覆し、電解質4とする。更に、その上に水素吸着合金である $TiNiHx$ と少量のバインダーを加えたものを厚膜形成し、対向電極5とする。尚、水素吸着合金としては $LaNi_5$ 、 $LaNi$ 、 Fe 等の希土類金属をベースとするものや、 $TiCo$ 、 $TiMn$ 、 $CaNi$ その他を利用することができる。さらにその上に集電用としてステンレス板6を貼りし、周囲を血

状の樹脂製外面部7で封止することによりECDセルを構成する。透明電極2及びステンレス板6にはリード線8が接続され、リード線8は正逆切換スイッチ9を介して直流電源10に接続されている。正逆切換スイッチ9は電線10からECDへ流れる駆動電流のオン、オフを制御するとともにその流れる方向を表示パターンの着色・消色動作に応じて切換えるものである。

透明電極2及びステンレス板6を介して酸化タングステン3と水素吸蔵合金から成る対向電極5間に通電すると電解質4及び酸化タングステン3の間で電気化学的反應が進行し、酸化タングステン3は着色される。この着色パターンをガラス基板1の前面より観察することにより表示情報が得られる。着色された酸化タングステン3は通電を停止した後も一定期間着色状態が持続されるメモリー機能を有する。着色パターンは表示面の全面着色以外にセグメント型表示パターン、図形、文字等任意の成形パターンで形成することができる。対向電極5は水素吸蔵合金によって標準水素電極

電位よりも負となり、また水素過電圧も低いため低電流で着色反応を進行させる。着色された酸化タングステン3を消色するには正逆切換スイッチ9を操作して通電方向を上記と逆の向きにする。これによって酸化タングステン3と電解質4の間で着色動作とは逆の電気化学的反應が進行し、酸化タングステン3は消色されて元の状態へ復帰する。この場合、対向電極5のプロトンは水素吸蔵合金中へ吸蔵される。

以上の動作が繰り返されることによってエレクトロクロミック表示が実行される。対向電極5として水素吸蔵合金を用いることによりこの繰り返しの特性も改善されることになる。

第2図は200 μ Aの定電流でECDの着色及び消色を行ったときの電圧変化を示す特性図である。ここで曲線 L_1 は上記実施例に係るECD、曲線 L_2 は第1図のECDにおいて対向電極5をアセチレンブラックに少量のバインダーを加えて厚膜形成した従来のECDに相当するものである。上記実施例に係るものの駆動電圧は従来のものに

比べて約150 mV程度低い。また振幅±0.8 Vパルス幅0.5 S(秒)の矩形波電圧によるサイクルテストを行った結果、本実施例のECDは10サイクル経過後も正常に動作していることが確かめられた。このように対向電極に水素吸蔵合金を用いたECDは高い信頼性を有し低電圧駆動が可能にする。又プロトン以外の着色種を用いるECDにおいても副反応によって生じる水素ガスを吸収する効果があり、本発明はこのような場合にも適用することができる。

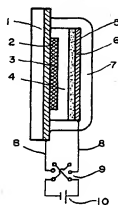
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例を示すECDの概略構成図である。

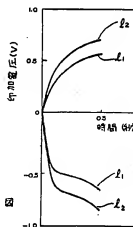
第2図は第1図に示すECDと従来のECDの電圧変化特性図である。

1…ガラス基板、2…透明電極、3…酸化タングステン、4…電解質、5…対向電極、6…ステンレス板、7…外面部、8…リード線、9…正逆切換スイッチ、10…電源。

代理人 弁理士 堀 士 愛 彦(他2名)



第1図



第2図